

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-270751

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月8日

C 08 L 9/00
C 08 K 3/04

CAM

KCT

A-6845-4J

KDZ

E-6845-4J

3/36

CAM

KCX

B-6845-4J

KEF

F-6845-4J

5/54

CAM

KDV

C-6845-4J

KFP

D-6845-4J

C 08 L 23/22

LCZ

7602-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

⑮ 特 願 昭62-104377

⑯ 出 願 昭62(1987)4月30日

⑰ 発 明 者 竹 下 道 孝 東京都小金井市中町3-18-15

⑱ 発 明 者 菅 原 利 雄 東京都東大和市蔵敷3丁目699-5

⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

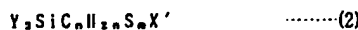
1. 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

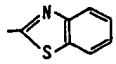

2. 特許請求の範囲


1. スチレン含有率25～60%のスチレン-ブタジエンゴム単独、もしくは少なくとも20%の該ゴムと、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよびブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムから成る群から選ばれた少なくとも1種のゴムとのブレンドゴムの原料ゴム 100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N₂SA)が200～500 m²/g、圧縮ジブチルフクレート吸油量(24M4, DBP)が90～125 ml/100g、および着色色(ティント値)が100～150のカーボンブラックであって、該カーボンブラック表面に導入されたフェノール性水酸基の濃度が3.5×10¹²～8.1×10¹⁴個/m²でpH値が3～5の範囲内の補強性カーボンブラック50～250重量部と、シリカ0～80重量部と、次の一般式(1)および(2)：

Y₂-Si-C_nH_{2n}S_mC_nH_{2n}Si-Y₂ または

(式中のXはニトロソ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、塩素原子、イミド基、Yは炭素数1～4個のアルキル基またはアルコキシ基、あるいは塩素原子、nおよびmは1～6の整数を示す)



(式中のX'は  ,  ま

たは  、Y、mおよびnは夫々前記

のものと同一ものを示す)

で変えられる化合物から成る群から選択されたシランカップリング剤の少なくとも1種を4.65×10⁻³m・s～4.65×10⁻³m・s (mはカーボンブラックの添加重量部数、sはカーボンブラックのN₂SA値を示す)の範囲内で添加・混合したことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものであり、更に詳しくは競技用タイヤ等の高性能タイヤのトレッドゴムへの適用が有効であるゴム組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年、空気入りタイヤに対して高運動性能が要求されるようになってきており、性能面からもトレッドゴムのグリップ特性(路面把握力)の向上が重要となってきている。

従来、トレッドゴムのグリップ特性を改良する方法として、一般的にゴム分、すなわちゴムポリマーとして高いスチレン含有率のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを選択するか、軟化剤やカーボンブラックを高充填した配合系を選択するか、粒径の小さいカーボンブラックを選択するか、あるいはこれらを組み合わせることにより高運動性能(高グリップ特性)を得てきた。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、一般的に高スチレン含有率のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを含むゴム組成物は高グリップ性能が得られる反面、ガラス転移点(T_g)が高いために損失係数 $\tan \delta$ の温度依存性が激しく、気温や路面温度が高い場合には高運動性能が劣り、また摩耗外観も悪いという問題点がある。

一方、軟化剤やカーボンブラックの高充填配合系においては、配合ゴムの強力が低下することによりトレッドの摩耗外観が悪化し、また高運動性能が著しく低下するという問題点があった。

そこで本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解消し、発熱によるブローアウト性を損なうことなくグリップ特性に優れ、しかも摩耗外観性も良好な競技用タイヤ等の高性能タイヤトレッド用のゴム組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は前記問題点を解消すべく充填補強材に注目して鋭意検討した結果、表面に所定量の

フェノール性水酸基が導入され所定のpH値を示す変性カーボンブラックと、所定量のシランカップリング剤とを併用・混合して成るゴム組成物にあっては、カーボンブラック表面とゴムポリマーがシランカップリング剤により強固な結合を生じ、これらの相乗効果により発熱性および高温での補強性の面で優れた改良効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

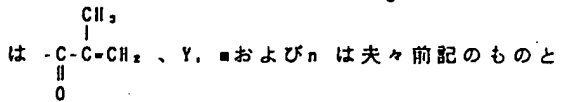
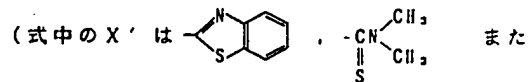
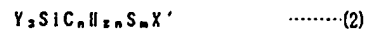
すなわち本発明は、スチレン含有率25~60%のスチレン-ブタジエンゴム単独、もしくは少なくとも20%の該ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴムおよびブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴムから成る群から選ばれた少なくとも1種のゴムとのブレンドゴムの原料ゴム100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N_2SA)が200~500 m^2/g 、圧縮ジブチルフタレート吸油量(24M4, DBP)が90~125 $ml/100g$ 、および着色力(ティント値)が100~150のカーボンブラックであって、該カーボンブラック表面に導入されたフェノール性水酸基の濃度が $3.5 \times 10^{12} \sim 8.1 \times 10^{14}$ 個/ m^2 でpH値

が3~5の範囲内の補強性カーボンブラック50~250重量部と、シリカ0~80重量部と、

次の一般式(1)および(2)：



(式中のXはニトロソ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基、ビニル基、塩素原子、イミド基、Yは炭素数1~4個のアルキル基またはアルコキシル基、あるいは塩素原子、nおよびmは1~6の整数を示す)



同じものを示す)

で表わされる化合物から成る群から選択されたシランカップリング剤の少なくとも1種を $4.65 \times 10^{-3} m \cdot s \sim 4.65 \times 10^{-2} m \cdot s$ (mはカーボンブラッ

クの添加重量部数、 s はカーボンブラックの N_2SA 値を示す)の範囲内で添加・混合したことを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

本発明において使用する、表面に $-OH$ 基の導入されたカーボンブラックは、例えば特開昭62-184463号公報において本出願人が提示した真空低温プラズマ処理法等で変性処理することにより得られる。

かかるカーボンブラックと併用するシランカップリング剤の添加量は、前述の如くカーボンブラックの添加量との関係で特定されるが、本発明のゴム組成物にシリカを添加する場合には、シランカップリング剤の添加量は同時にシリカの添加量によっても規制され、 $0.05m' \sim 0.2m'$ (m' はシリカの添加重量部数を示す)の関係を満足することも必要となる。

尚、カーボンブラックをシランカップリング剤と併用する際に、 $-OH$ 基を導入すべく表面処理されたカーボンブラックをシランカップリング剤で

予め変性処理してもよい。この場合のシランカップリング剤による変性処理方法としては、ヘンシエルミキサーを用い室温乃至80℃の温度雰囲気中でカーボンブラックとシランカップリング剤とを5～20分間混合攪拌する方法がある。

本発明のゴム組成物には加硫剤の硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、軟化剤あるいは充填剤等を通宜配合することができるのは勿論のことである。

本発明における N_2SA の測定はASTM D 3037に、また24M4、DBPの測定はASTM D 3493に、更にティント値はASTM D 3265に準拠して行った。

(作 用)

本発明においては原料ゴムとして、スチレン含有率25～60%のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを少なくとも20%使用することが要求されるが、これは、当該ゴムが20%未満ではグリップ性が十分にとれないからである。

次に本発明で使用する補強性カーボンブラックは、その N_2SA 値、24M4、DBP値、ティント値並びにその表面に導入された $-OH$ 基の濃度およびpH値

が夫々前記本発明の範囲内であることが要求されるが、これは夫々次に示す理由によるためである。

先ず N_2SA 値については、この値が200 m^2/g に満たないと通常のゴム用カーボンブラックに比較して大幅な摩耗外観性の向上が望めず、一方500 m^2/g を超すとゴムとの分散性が悪くなり、加工性のみならず耐摩耗性も悪化してくる。

次に24M4、DBP値については、この値が90未満ではカーボンブラックの分散性が悪化し、摩耗外観も悪くなり、一方125を超えるとゴムのムーニー粘度が上昇して加工面および発熱面で好ましくない。

またティント値についても、この値が100未満であると耐摩耗性が低下し、一方150を超えると分散性や発生性が悪くなる。

従って、以上の3種のものについてはカーボンブラックの一次特性として夫々本発明の範囲内にすることが必要となる。

次にカーボンブラック表面官能基の $-OH$ 基の濃度とpH値については、これらの値が前記本発明の

範囲から逸脱すると、本発明の目的である発熱性を損なうことなくグリップ特性と摩耗外観性を同時に改善することができなくなる。

以上述べた如く、本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物が所定の目的を達成し得るようにするためにはカーボンブラックの特性および表面処理状態を前述の如く特定化する必要がある。

本発明ではかかるカーボンブラックの添加量をゴム成分100重量部に対して50～250重量%の範囲内と規定するが、これは50重量部未満では補強性が十分でなく損失係数 $\tan \delta$ 値も大きくならず、耐スキッド性が低下し、一方250重量部を超えると混練作業性が著しく劣り、かつ耐摩耗性や引張強度等も著しく低下するからである。同様にシリカ併用の場合にはシリカの添加量は80重量部が限度であり、これを超えてシリカを添加するとゴムへの分散性が低下し、摩耗外観性も悪化し好ましくない。

表面に $-OH$ 基導入処理が施されたカーボンブラックとシランカップリング剤とを混合・添加する

上記配合処理法は従来全く知られておらず、本発明において初めて行われたものである。本発明の構成とすることで補強性と発熱性の大幅な改良効果がみられるのは、-OH基導入処理が施されて分散性が改良された活性カーボンブラックとシランカップリング剤との間に化学的に強固な一次結合が形成され、更にこのシランカップリング剤がゴムポリマーとの間で相互作用してカーボンブラック-シランカップリング剤-ゴムポリマー間が全体的に高温にも強い結合を形成するからである。かかる効果は、-OH基導入処理が施された、カーボンブラックの表面を予めシランカップリング剤で変性処理しておいても同等以上に得られることが確認されている。また、本発明に係る所定の活性カーボンブラックと一般ゴム用カーボンブラックとをブレンドしたタイプでも本発明に適用することができる。

(実施例)

次に本発明を実施例により説明する。

真空低温プラズマ処理

500 mlのバイレックス製フラスコ型プラズマチャンバー内にカーボンブラック50gを入れ、処理を均一にして灰化を抑制するために少なくとも5rpm以上でフラスコを回転させながら真空低温プラズマ処理を行った。

この真空低温プラズマ処理は、高周波出力(13.56MHz)25W、真空度0.3 Torrおよび処理ガス流量50 ml/minの条件下、次の第1表に示す処理ガスおよび処理時間にて行った。

かかる処理により各カーボンブラックの表面に導入された-OH基の濃度およびpH値は以下のようにして測定した。

-OH基濃度測定

カーボンブラック表面の-OH基の濃度はH.P. Boehmの方法(Angew. Chem. internat. Edit., 5, 533 (1966) および同、3, 669 (1964))に従い、表面-OH基を炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウムにより中和することにより求めた。

pH値の測定

試料1gをイオン交換水100 ml中に添加して15分間煮沸し、48時間放置した後、スターラでかき混ぜ乍ら懸濁液のpH値をpHメーターで測定した。

表面-OH基の濃度およびpH値の測定結果を第1表に併記する。

第 1 表

カーボン ブラック種	カーボンブラックの一次特性値			低温プラズマ処理条件		-OH 基 (個/μ ²)	pH 値	シランカップリング 剤による変性の有無
	N ₂ SA (m ² /g)	24M4,08P (ml/100g)	ティント 値	処理 ガス	処理時間 (時間)			
試作カーボン A	285	93	148	—	—	4.1×10 ¹¹	8.0	無
試作カーボン B	285	93	148	O ₂ /エアー =50/50	0.5	5.1×10 ¹²	3.2	無
試作カーボン C	285	93	148	エアー	1.0	2.7×10 ¹²	3.9	無
試作カーボン D	374	90	143	エアー	1.0	3.3×10 ¹²	3.8	無
試作カーボン E (変性処理)	285	93	148	エアー	1.0	4.6×10 ¹²	4.7	有
SAP カーボン	135	100	115					

* …試作カーボンCのシランカップリング剤による変性処理

使用したシランカップリング剤：3-トリメトキシシリルプロピル-N,N-

ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド（第2表中b）、

変性量：カーボンブラックに対して2%（重量）反応変性

上述の如く処理した第1表に示す各種カーボンブラックを、下記の第2表に示すシランカップリング剤と共に以下の第3表に示す配合割合（重量部）でゴム成分等と配合して、各種ゴム組成物を作成した。尚、第3表の比較例3は従来配合のゴム組成物である。

次いで、これらゴム組成物を用いて、供試タイヤとしてタイヤサイズ：フロント205/515-13、113-225/515-13の各種タイヤを試作し、各々実車装着して運動性能とトレッド摩耗外観性を以下に示す方法で測定した。得られた結果を第3表に併記する。

運動性能

1周4.41kmからなるサーキットを20周し、最初の周回タイムと20周目の周回タイムとのタイム差をコントロールタイヤ（比較例3のゴム組成物を用いたもの）のタイム差を100として指数表示したもの。100より大きいとタイム差が小さく高運動性能を有し、100より小さいとタイム差が大きく運動性能が劣ることを意味する。

トレッド摩耗外観

5点方式をとり、コントロールタイヤ（比較例3のゴム組成物を用いたもの）のトレッド摩耗外観を3とし、数値の大なる方がよく5を最良とし、数値の小なる方が劣り、1を不良とした。

第 2 表

種 類	化 合 物 名	構 造 式
シランカップリング剤 a	ビス-(3-トリエトキシシロプロピルプロピル)-テトラスルフィド	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_7)_2\text{S}_4$
シランカップリング剤 b	3-トリメトキシシロプロピルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
シランカップリング剤 c	トリメトキシシロプロピルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
シランカップリング剤 d	トリエトキシシロプロピルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
シランカップリング剤 e	ジメトキシシロプロピルプロピル-N,N-ジメチルチオカルバモイル-テトラスルフィド	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SiC}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

第 3 表

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 2	比較例 3
SBR 1500 **	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ハイスチレン SBR**	—	100	100	80	100	100	100	100	100	100
ハロゲン化ブチルゴム	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—
SAFカーボンブラック	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
試作カーボン A	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
試作カーボン B	—	100	—	100	—	—	—	100	—	—
試作カーボン C	—	—	100	—	100	—	—	—	100	—
試作カーボン D	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
試作カーボン E **	—	—	—	—	—	—	102	—	—	—
シリカ **	0	0	0	0	20	—	0	0	0	0
シランカップリング a	—	1.0	—	1.0	—	—	—	—	—	—
シランカップリング b	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
シランカップリング c	—	—	1.0	—	1.0	1.0	1.0	—	—	—
シランカップリング d	—	—	—	—	—	—	—	1.0	—	—
シランカップリング e	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
アロマオイル	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老化防止剤 (IPPD) **	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ZnO	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
促進剤 DPG **	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
促進剤 DM **	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
イオウ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
クイック	97	116	119	113	110	124	117	113	108	100
摩耗率	1	4	5	3	5	5	5	4	1~2	3

*1…スチレン含有率23.5%、日本合成ゴム社製

*2…スチレン含有率40.0%、SBR 1516、Bunawerke Hüels GmbH

*3…シランカップリング剤による変性処理有り

*4…日本シリカ社製 ニブシールAQ

*5…N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン

*6…ジフェニルグアニジン

*7…ジベンゾチアジルスルフィド

(発明の効果)

上記第3表に示す測定結果からも分かるように、
本発明の要求を満足するように-OH基導入処理が
施されかつ所定の一次特性を有するカーボンブラ
ックとシランカップリング剤とを併用・混合した
本発明のゴム組成物では、比較例のゴム組成物に
比し運動性能およびトレッド摩耗外観が共に良好
に改良されている。従って、本発明のゴム組成物
は競技用タイヤ等の高性能タイヤのトレッドゴム
に有効に適用することが可能である。

特許出願人 株式会社ブリヂストン

代理人弁理士 杉 村 曉 秀



同 弁理士 杉 村 興 作

